

PATENT  
0171-1029P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HARADA, Yuji et al. Conf.:  
Appl. No.: New Group:  
Filed: October 23, 2003 Examiner:  
For: RESIST COMPOSITIONS AND PATTERNING  
PROCESS

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

October 23, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-310572	October 25, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/cqc  
0171-1029P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

BSUB 703-205-8000

0171-1029P

Harada et al.

Oct. 23, 2003

1071

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日  
Date of Application:

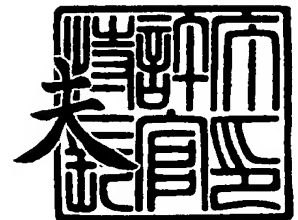
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 1 0 5 7 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 1 0 5 7 2 ]

出      願      人  
Applicant(s):                      信越化学工業株式会社  
                                        松下電器産業株式会社  
                                        セントラル硝子株式会社

2 0 0 3 年    8 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 14444

【提出日】 平成14年10月25日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03F 07/039

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 原田 裕次

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 畠山 潤

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 河合 義夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

【氏名】 笹子 勝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

【氏名】 遠藤 政孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

【氏名】 岸村 眞治

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内

【氏名】 前田 一彦

## 【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

【氏名】 小森谷 治彦

## 【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

【氏名】 宮澤 覚

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織



## 【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

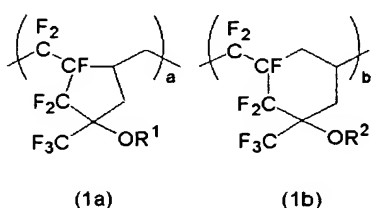
【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ベース樹脂として、下記一般式 (1 a) 及び (1 b) で表される繰り返し単位を有する高分子化合物と、スルホン酸エステルを含む繰り返し単位を有する高分子化合物とを含有することを特徴とするレジスト材料。

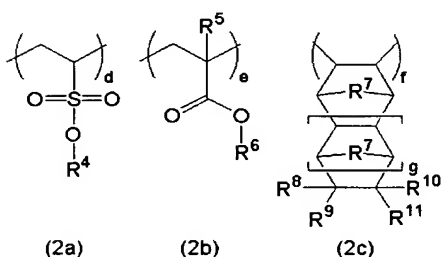
【化 1】



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は水素原子又は酸不安定基である。 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < a + b \leq 1$ である。)

【請求項 2】 スルホン酸エステルを含む繰り返し単位が下記一般式 (2 a)、(2 b) 及び (2 c) で表されることを特徴とする請求項 1 記載のレジスト材料。

【化 2】

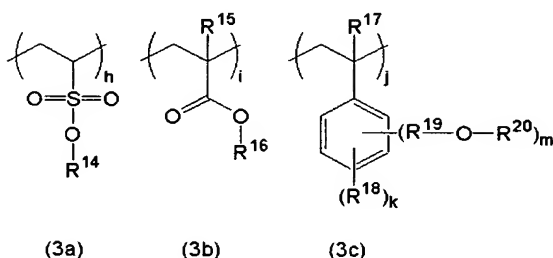


(式中、 $R^4$ は少なくともフッ素原子を一つ以上含む置換基である。 $R^5$ はフッ素原子又は炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基である。 $R^6$ は酸不安定基である。 $R^7$ はメチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。 $R^8 \sim R^{11}$ は水素原子、フッ素原子、 $-R^{12}-OR^{13}$ 、 $-R^{12}-CO_2R^{13}$ 、又は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基であり、 $R^8 \sim R^{11}$ のうち少なくとも一つは、 $-R^{12}-OR^{13}$ 又は $-R^{12}-CO_2R^{13}$ を含む。 $R^{12}$ は単結合、又は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフ

ッ素化されたアルキレン基である。 $R^{13}$ は水素原子又は酸不安定基である。 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、 $0 \leq f < 1$ 、 $0 < d + e + f \leq 1$ である。 $g$ は0又は1である。)

【請求項3】 スルホン酸エステルを含む繰り返し単位が下記一般式(3a)、(3b)及び(3c)で表されることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

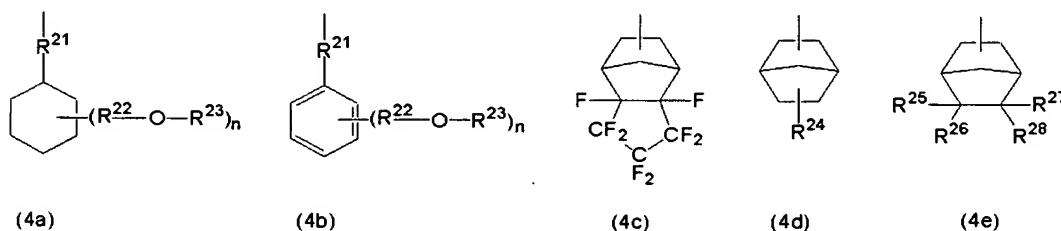
【化3】



(式中、 $R^{14}$ は少なくともフッ素原子を一つ以上含む置換基である。 $R^{15}$ はフッ素原子又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基である。 $R^{16}$ は酸不安定基である。 $R^{17}$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基である。 $R^{18}$ はフッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化アルキル基である。 $R^{19}$ は単結合、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 $R^{20}$ は水素原子又は酸不安定基である。 $0 < h < 1$ 、 $0 \leq i < 1$ 、 $0 \leq j < 1$ 、 $0 < h + i + j \leq 1$ である。 $k$ は0～4の整数、 $m$ は1又は2であり、 $1 \leq k + m \leq 5$ である。)

【請求項4】 上記一般式(2a)中の $R^4$ 及び(3a)中の $R^{14}$ で表される含フッ素置換基が下式(4a)～(4e)のいずれかで表されることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のレジスト材料。

【化4】



(式中、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキレン基である。 $R^{23}$ は水素原子又は酸不安定基である。 $R^{24}$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化アルキル基である。 $R^{25}$ ～ $R^{28}$ は水素原子、フッ素原子、 $-R^{29}-OR^{30}$ 、 $-R^{29}-CO_2R^{30}$ 、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基であり、 $R^{25}$ ～ $R^{28}$ のうち少なくとも一つは、 $-R^{29}-OR^{30}$ 又は $-R^{29}-CO_2R^{30}$ を含む。 $R^{29}$ は単結合、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 $R^{30}$ は水素原子又は酸不安定基である。 $n$ は1又は2である。)

【請求項5】 (A) 請求項1乃至4のいずれか1項に記載のベース樹脂、  
(B) 有機溶剤、  
(C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】 更に塩基性化合物を含有する請求項5記載のレジスト材料。

【請求項7】 更に溶解阻止剤を含有する請求項5又は6記載のレジスト材料。

【請求項8】 (1) 請求項5乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、

(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、

(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】 前記高エネルギー線が $F_2$ レーザー、 $Ar_2$ レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。



## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。

微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジスト材料の性能向上、短波長化が挙げられる。レジスト材料の高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィーにおいて特に主流なレジスト材料になった（特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載）。

## 【0003】

また、i線（365nm）からKrF（248nm）への短波長化は大きな変革をもたらし、KrFエキシマレーザー用レジスト材料は0.30ミクロンプロセスに始まり、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.10ミクロンルール以下の検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

## 【0004】

ArF（193nm）では、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されているが、ノボラック樹脂やポリビニルフェノール系等の従来用いられていた樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討されている（特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198）。

## 【0005】

F<sub>2</sub>（157nm）に関しては0.10μm以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポ

リビニルフェノールについては、160 nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルには程遠いことが判明した。

#### 【0006】

このように157 nm付近ではカルボニル基や炭素-炭素間二重結合が吸収を持つため、これらのユニットを低減化することも透過率向上の一つの有効な方法と考えられる。しかし、最近の研究によりベースポリマー中へフッ素原子を導入するとF<sub>2</sub>領域での透明性が飛躍的に向上することがわかってきた。

#### 【0007】

例えば、SPIE2001 講演番号4345-31「Polymer design for 157 nm chemically amplified resists」において、 $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチルと5-(2-ヒドロキシ-2,2-ビストリフルオロメチル)エチル-2-ノルボルネンとの共重合体、及び $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチルと4-(2-ヒドロキシ-2,2-ビストリフルオロメチル)メチルスチレンとの共重合体を用いたレジスト材料は、157 nmにおけるポリマーの吸光度が3程度まで向上することが報告された。しかしながら、F<sub>2</sub>露光により膜厚2000 Å以上で矩形なパターンを得るためには2以下の吸光度が必要と考えられるため、上記の樹脂ではまだ透明性が不十分である。

#### 【0008】

また、本発明者の鋭意検討の結果、上記の $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸エステルのポリマー系に含フッ素ビニルスルホン酸エステルユニットを組み込むと、樹脂の基板密着性や現像液親和性を確保しつつ、透明性が向上することを見出しているが、この系にしても吸光度は2程度にとどまっている。

#### 【0009】

これに対し、SPIE2002 講演番号4690-09「Synthesis of novel fluoropolymers for 157 nm photoresists by cyclo-polymerization」において、吸光度が1以下という極めて高透明な樹脂が提案された。このポリマーは高透明であるだけでなく、基板密着性にも優れるが、溶解性基がアルコー

ルであるため、酸脱離基が脱離した過露光部領域での溶解速度が低いという点が欠点である。

【0010】

【特許文献1】

特公平2-27660号公報

【特許文献2】

特開昭63-27829号公報

【特許文献3】

特開平9-73173号公報

【特許文献4】

特開平10-10739号公報

【特許文献5】

特開平9-230595号公報

【特許文献6】

国際公開第97/33198号パンフレット

【非特許文献1】

SPIE2001 講演番号公報4345-31「Polymer design for 157nm chemically amplified resists」

【非特許文献2】

SPIE2002 講演番号公報4690-09「Synthesis of novel fluoropolymers for 157nm photoresists by cyclo-polymerization」

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特にF<sub>2</sub>(157nm)、Kr<sub>2</sub>(146nm)、KrAr(134nm)、Ar<sub>2</sub>(126nm)等の真空紫外光における透過率に優れたレジスト材料、特に化学増幅ポジ型

レジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的にする。

# 【0012】

## 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式（1 a）及び（1 b）で表される繰り返し単位を有する高透明ポリマーと、含フッ素ビニルスルホン酸エステルを有するポリマー、特に下記一般式（2 a）、（2 b）及び（2 c）で表される高分子化合物（以後、ポリマー（2）と表す）、あるいは下記一般式（3 a）、（3 b）及び（3 c）で表される高分子化合物（以後、ポリマー（3）と表す）をブレンドしたものをベース樹脂として用いることにより、高透明性を損なうことなく、厚い膜厚で高アスペクト比のパターンを形成できる高コントラストなレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料が得られることを知見し、本発明に至ったものである。

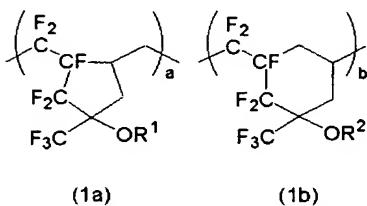
# 【0013】

即ち、本発明は下記のレジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

## 請求項 1：

ベース樹脂として、下記一般式（1 a）及び（1 b）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物と、スルホン酸エステルを含む繰り返し単位を有する高分子化合物とを含有することを特徴とするレジスト材料。

## 【化 5】

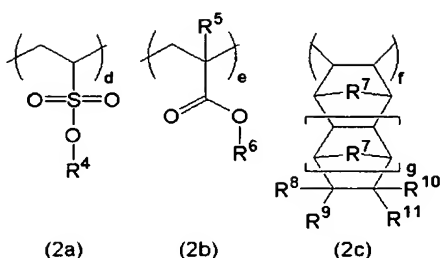


（式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は水素原子又は酸不安定基である。 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < a + b \leq 1$ である。）

## 請求項 2：

スルホン酸エステルを含む繰り返し単位が下記一般式（2 a）、（2 b）及び（2 c）で表されることを特徴とする請求項 1 記載のレジスト材料。

## 【化6】

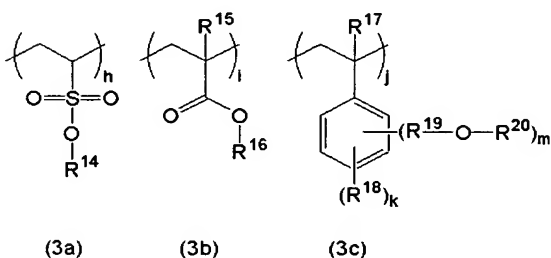


(式中、 $R^4$ は少なくともフッ素原子を一つ以上含む置換基である。 $R^5$ はフッ素原子又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基である。 $R^6$ は酸不安定基である。 $R^7$ はメチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。 $R^8 \sim R^{11}$ は水素原子、フッ素原子、 $-R^{12}-OR^{13}$ 、 $-R^{12}-CO_2R^{13}$ 、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基であり、 $R^8 \sim R^{11}$ のうち少なくとも一つは、 $-R^{12}-OR^{13}$ 又は $-R^{12}-CO_2R^{13}$ を含む。 $R^{12}$ は単結合、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 $R^{13}$ は水素原子又は酸不安定基である。 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、 $0 \leq f < 1$ 、 $0 < d + e + f \leq 1$ である。 $g$ は0又は1である。)

請求項3：

スルホン酸エステルを含む繰り返し単位が下記一般式(3a)、(3b)及び(3c)で表されることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

## 【化7】



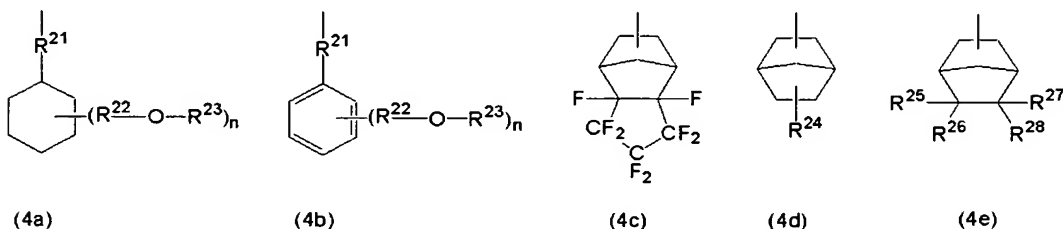
(式中、 $R^{14}$ は少なくともフッ素原子を一つ以上含む置換基である。 $R^{15}$ はフッ素原子又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基である。 $R^{16}$ は酸不安定基である。 $R^{17}$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基である。 $R^{18}$ はフッ素原子、又は炭素

数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化アルキル基である。R<sup>19</sup>は単結合、又は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。R<sup>20</sup>は水素原子又は酸不安定基である。0 < h < 1、0 ≤ i < 1、0 ≤ j < 1、0 < h + i + j ≤ 1 である。k は 0 ～ 4 の整数、m は 1 又は 2 であり、1 ≤ k + m ≤ 5 である。)

請求項 4 :

上記一般式 (2 a) 中の R<sup>4</sup> 及び (3 a) 中の R<sup>14</sup> で表される含フッ素置換基が下式 (4 a) ～ (4 e) のいずれかで表されることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

【化 8】



(式中、R<sup>21</sup> 及び R<sup>22</sup> は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキレン基である。R<sup>23</sup> は水素原子又は酸不安定基である。R<sup>24</sup> は炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化アルキル基である。R<sup>25</sup> ～ R<sup>28</sup> は水素原子、フッ素原子、-R<sup>29</sup>-O-R<sup>30</sup>、-R<sup>29</sup>-CO<sub>2</sub>-R<sup>30</sup>、又は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基であり、R<sup>25</sup> ～ R<sup>28</sup> のうち少なくとも一つは、-R<sup>29</sup>-O-R<sup>30</sup> 又は -R<sup>29</sup>-CO<sub>2</sub>-R<sup>30</sup> を含む。R<sup>29</sup> は単結合、又は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。R<sup>30</sup> は水素原子又は酸不安定基である。n は 1 又は 2 である。)

請求項 5 :

- (A) 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のベース樹脂、
- (B) 有機溶剤、
- (C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 6 :

更に塩基性化合物を含有する請求項5記載のレジスト材料。

請求項7:

更に溶解阻止剤を含有する請求項5又は6記載のレジスト材料。

請求項8:

(1) 請求項5乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、

(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、

(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項9:

前記高エネルギー線がF<sub>2</sub>レーザー、Ar<sub>2</sub>レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

#### 【0014】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明者の検討によれば、157nm付近の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化も一つの方法と考えられるが、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入も透過率向上に大きく寄与することがわかってきた。実際、ポリビニルフェノールの芳香環にフッ素を導入したポリマーは透過率の向上が確認できた(特開2001-146505号公報)。しかしながら、このベースポリマーはF<sub>2</sub>レーザーのような高エネルギー光の照射によりネガ化が進行することが顕著になり、レジストとしての実用化は難しいことが判明した。また、アクリル系樹脂やノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物にフッ素を導入したポリマーは、透明度も高く、ネガ化も起こらないことが判明したが、透明性を上げるためにフッ素の導入率を上げると、樹脂の基板密着性や現像液の浸透性が悪くなる傾向にあることがわかってきた。

#### 【0015】

これに対し、スルホン酸エステル類は硫黄-酸素二重結合を二つ含むにもかか

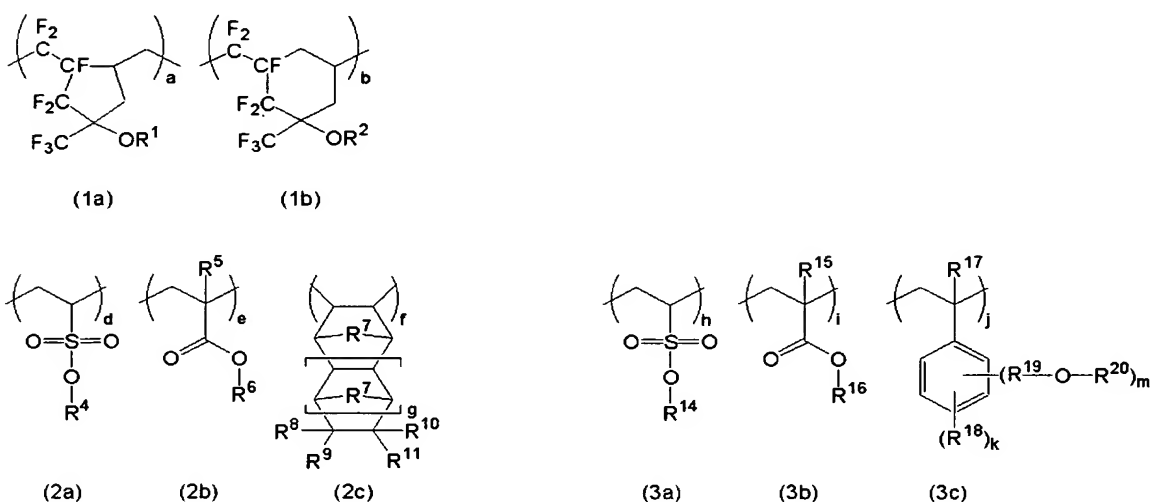
わらず 157 nm 付近の透過率が比較的高く、このユニットを含む樹脂の基板密着性や現像液浸透性が前述の含フッ素ポリマーに比べて飛躍的に向上することが明らかになった。しかしながら、本ポリマー系の吸光度は F<sub>2</sub> 露光により膜厚 2000 Å 以上で矩形なパターンを得るには十分ではなく、さらなる透明性の向上が必要とされる。

### 【0016】

本発明では、吸光度が 1 以下である下記一般式 (1a) 及び (1b) で表される繰り返し単位を有する高透明ポリマーと、含フッ素ビニルスルホン酸エステルを含む繰り返し単位を有するポリマー、特にポリマー (2) 又は (3) を併用することにより、高い透明性、基板密着性、現像液浸透性を備えたレジスト材料が得られ、それを用いることで高コントラスト・高アスペクト比のパターン形成が可能となることを見出したものである。

### 【0017】

#### 【化 9】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素原子又は酸不安定基である。R<sup>4</sup>は少なくともフッ素原子を一つ以上含む置換基である。R<sup>5</sup>はフッ素原子又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基である。R<sup>6</sup>は酸不安定基である。R<sup>7</sup>はメチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。R<sup>8</sup>～R<sup>11</sup>は水素原子、フッ素原子、 $-R^{12}-OR^{13}$ 、 $-R^{12}-CO_2R^{13}$ 、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基であり、R<sup>8</sup>～R<sup>11</sup>のうち少なくとも一つは、 $-R^{12}-$



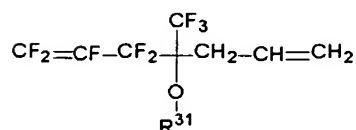
$OR^{13}$ 又は $-R^{12}-CO_2R^{13}$ を含む。 $R^{12}$ は単結合、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 $R^{13}$ は水素原子又は酸不安定基である。 $R^{14}$ は少なくともフッ素原子を一つ以上含む置換基である。 $R^{15}$ はフッ素原子又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基である。 $R^{16}$ は酸不安定基である。 $R^{17}$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基である。 $R^{18}$ はフッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化アルキル基である。 $R^{19}$ は単結合、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 $R^{20}$ は水素原子又は酸不安定基である。 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < a + b \leq 1$ である。 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、 $0 \leq f < 1$ 、 $0 < d + e + f \leq 1$ である。 $g$ は0又は1である。 $0 < h < 1$ 、 $0 \leq i < 1$ 、 $0 \leq j < 1$ 、 $0 < h + i + j \leq 1$ である。 $k$ は0～4の整数、 $m$ は1又は2であり、 $1 \leq k + m \leq 5$ である。)

## 【0018】

一般式(1a)及び(1b)で示される繰り返し単位を有するポリマーは、下記モノマーのラジカル閉環重合によって合成することができる。 $R^1$ 及び $R^2$ への酸不安定基の導入方法としては、モノマーの状態で水酸基の水素原子をあらかじめ酸不安定基に置換してから重合する方法と、 $R^1$ 及び $R^2$ が水素原子のモノマーを重合後、水酸基の水素原子を酸不安定基に置換する方法があり、どちらの方法でも酸不安定基を導入することが可能である。

## 【0019】

## 【化10】



(式中、 $R^{31}$ は水素原子又は酸不安定基である。)

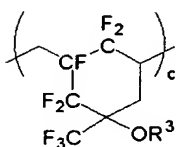
## 【0020】

なお、閉環重合の際には5員環と6員環が混合して形成されるが、6員環については一般式(1b)で示される単位以外に下記一般式(1c)で示される繰り

返し単位が混合することもある（以後、一般式（1 a）、（1 b）及び（1 c）で表される高分子化合物をポリマー（1）で表す。）。

## 【0021】

## 【化11】



(1c)

（式中、 $R^3$ は水素原子又は酸不安定基である。 $0 \leq c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ である。）

## 【0022】

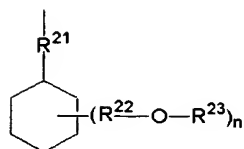
ポリマー（1）は、重合条件により  $a$ 、 $b$ 、 $c$  の比が変わるが、好ましくは  $a$ 、 $b$  のいずれもが 0.2 以上 0.8 以下、特に 0.2 以上 0.6 以下の範囲であり、 $c$  が 0 以上 0.6 以下、特に 0 以上 0.45 以下であることが望ましい。また、酸不安定基の置換率は水酸基全体の 3～50 モル%、望ましくは 5～40 モル%の範囲である。

## 【0023】

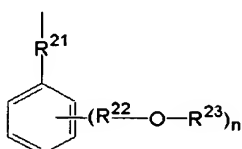
含フッ素ビニルスルホン酸エステルを含む繰り返し単位を有するポリマー中で、一般式（2 a）中の  $R^4$  及び（3 a）中の  $R^{14}$  で表される含フッ素置換基は種々選定されるが、特に下記一般式（4 a）～（4 e）で表される置換基であることが望ましい。

## 【0024】

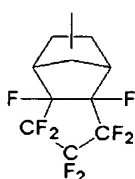
## 【化12】



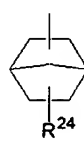
(4a)



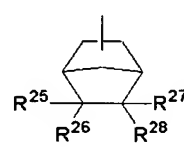
(4b)



(4c)



(4d)



(4e)

（式中、 $R^{21}$  及び  $R^{22}$  は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキレン基である。 $R^{23}$  は水素原子又は酸不安定基である。 $R^{24}$  は炭

素数 1～10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化アルキル基である。R<sup>25</sup>～R<sup>28</sup>は水素原子、フッ素原子、 $-R^{29}-OR^{30}$ 、 $-R^{29}-CO_2R^{30}$ 、又は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基であり、R<sup>25</sup>～R<sup>28</sup>のうち少なくとも一つは、 $-R^{29}-OR^{30}$ 又は $-R^{29}-CO_2R^{30}$ を含む。R<sup>29</sup>は単結合、又は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。R<sup>30</sup>は水素原子又は酸不安定基である。n は 1 又は 2 である。)

#### 【0025】

この場合、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、2-アダマンチル基、(2-アダマンチル)メチル基等が例示でき、特に炭素数 1～12、とりわけ炭素数 1～10 のものが好ましい。

#### 【0026】

フッ素化アルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基等が用いられる。

#### 【0027】

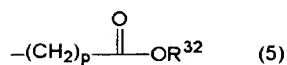
炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基としては、上記アルキル基中の一個の水素を脱離した形式のものが用いられ、フッ素化されたアルキレン基はそれらの一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが用いられる。

#### 【0028】

次に R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>で表される酸不安定基について説明する。酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記一般式 (5)～(7) で示される基等であることが好ましい。

【0029】

【化13】



【0030】

式(5)において、 $\text{R}^{32}$ は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、又は炭素数4～20のオキソアルキル基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサノ-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキサノ-4-イル基等が挙げられる。 $p$ は0～6の整数である。

【0031】

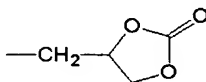
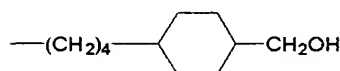
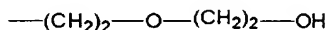
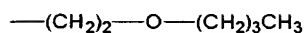
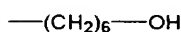
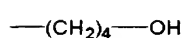
上記式(5)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0032】

式(6)において、 $R^{33}$ 及び $R^{34}$ は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 $R^{35}$ は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げる事ができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

## 【0033】

## 【化14】



## 【0034】

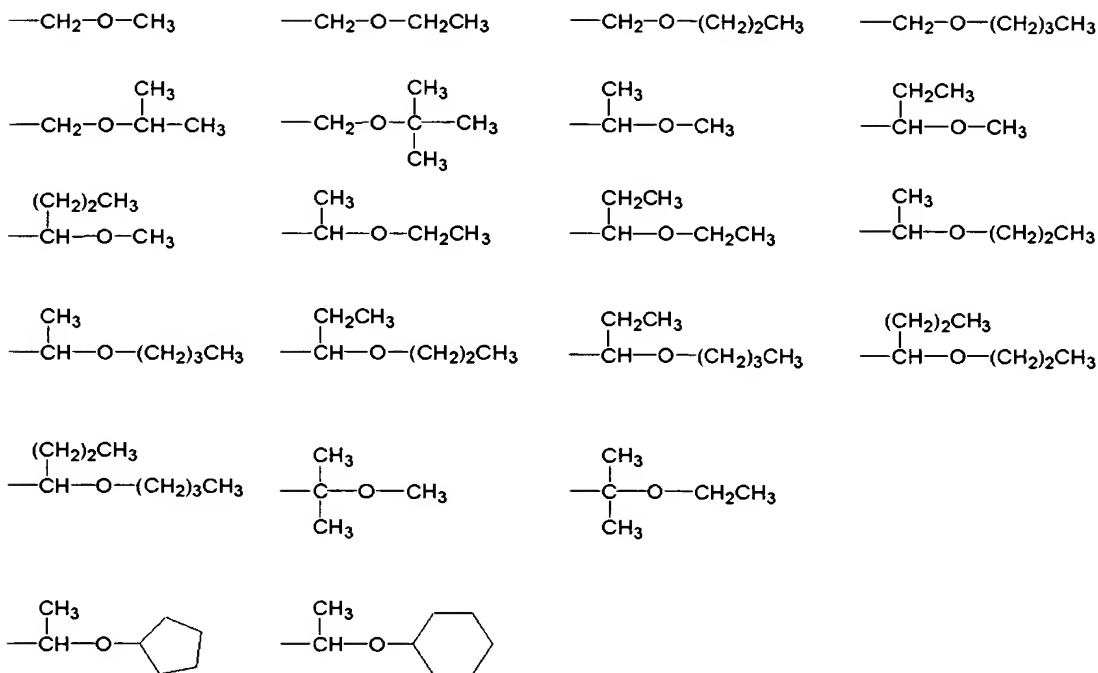
$R^{33}$ と $R^{34}$ 、 $R^{33}$ と $R^{35}$ 、 $R^{34}$ と $R^{35}$ とは互いに結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^{34}$ 、 $R^{33}$ 及び $R^{35}$ はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

## 【0035】

上記式(6)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

## 【0036】

## 【化 15】



## 【0037】

上記式(6)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(6)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

## 【0038】

式(7)においてR<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>及びR<sup>38</sup>は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、R<sup>36</sup>とR<sup>37</sup>、R<sup>36</sup>とR<sup>38</sup>、R<sup>37</sup>とR<sup>38</sup>とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。

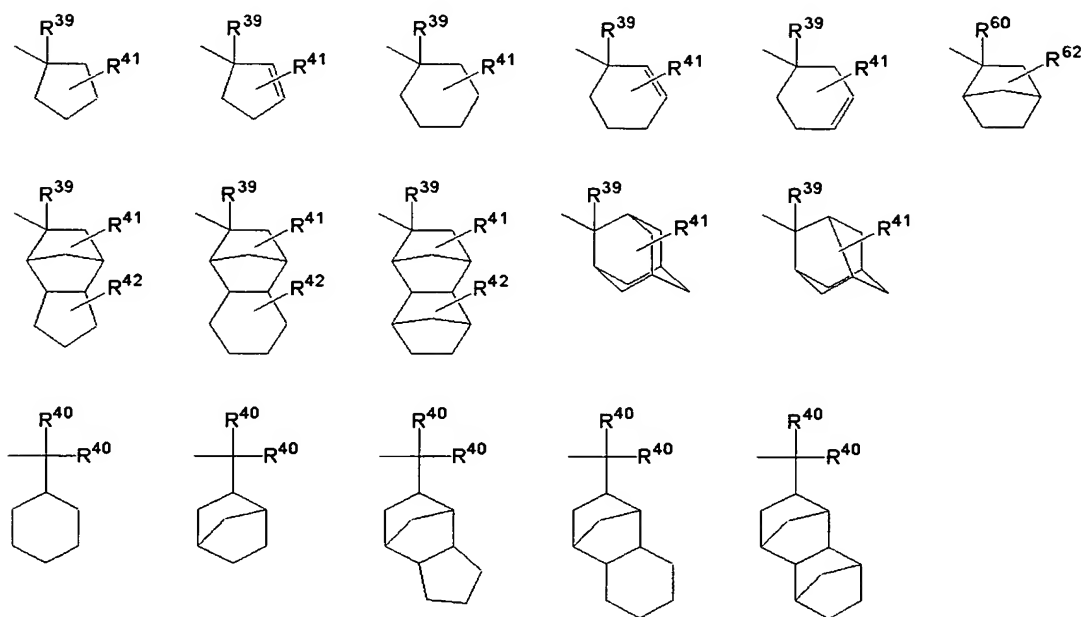
## 【0039】

式(7)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフ

ルオロー 2-メチルーイソプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロー 2-シクロヘキシルーイソプロピル基等を挙げることができる他、下記に示す基を具体的に挙げることができる。

## 【0040】

## 【化16】



## 【0041】

ここで、R<sup>39</sup>は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。R<sup>40</sup>は炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。R<sup>41</sup>及びR<sup>42</sup>は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基、又は炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよい1価炭化水素基を示し、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。この場合ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、-OH、-OR<sup>43</sup>

、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{43}$ 、 $-N(R^{43})_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{43}-$ として含有又は介在することができる。R<sup>43</sup>は炭素数1～5のアルキル基を示す。R<sup>41</sup>及びR<sup>42</sup>としては、具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等を例示できる。

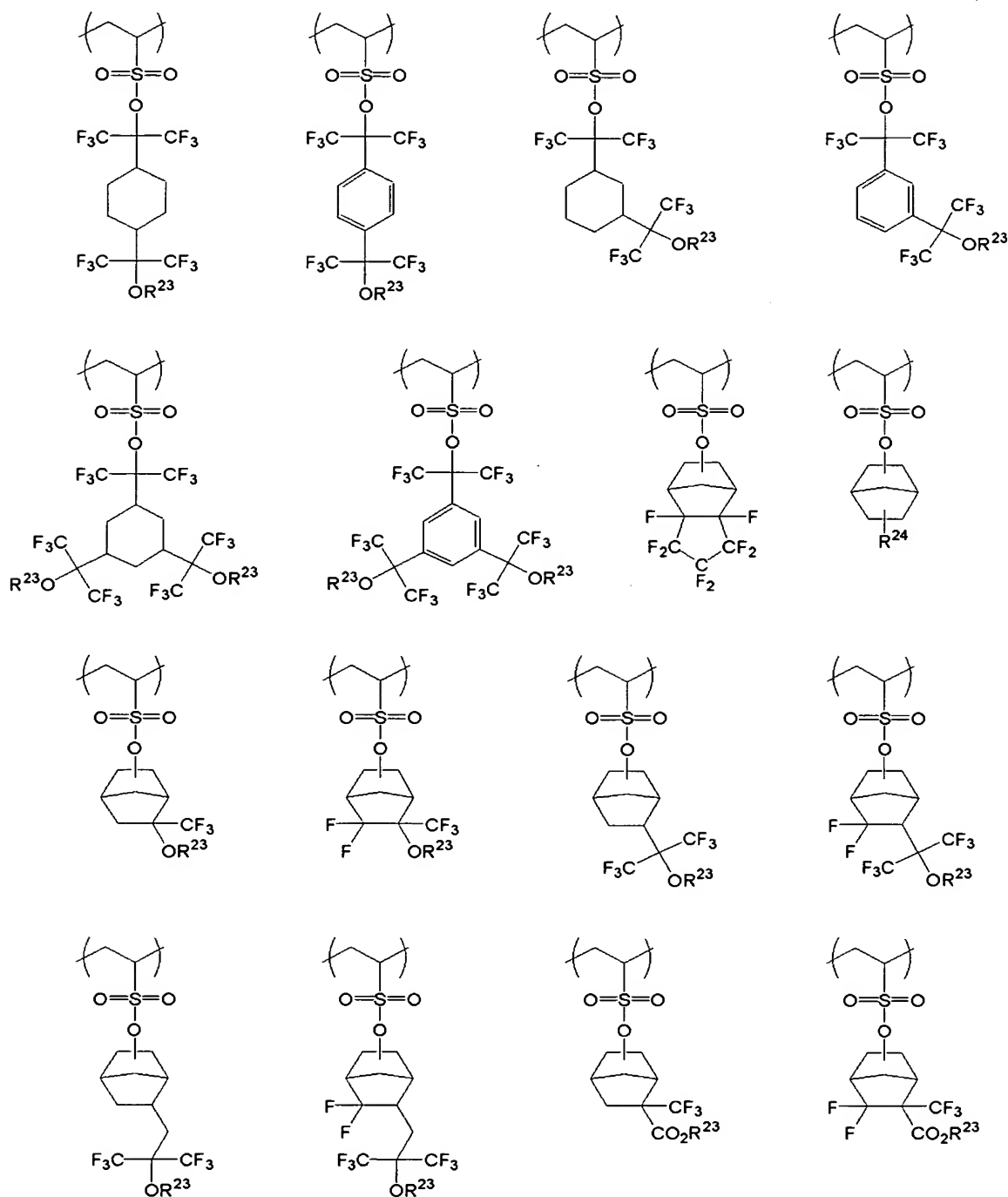
【0042】

一般式(2a)及び(3a)で表されるユニットの具体例としては下記のようなものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0043】



## 【化 17】



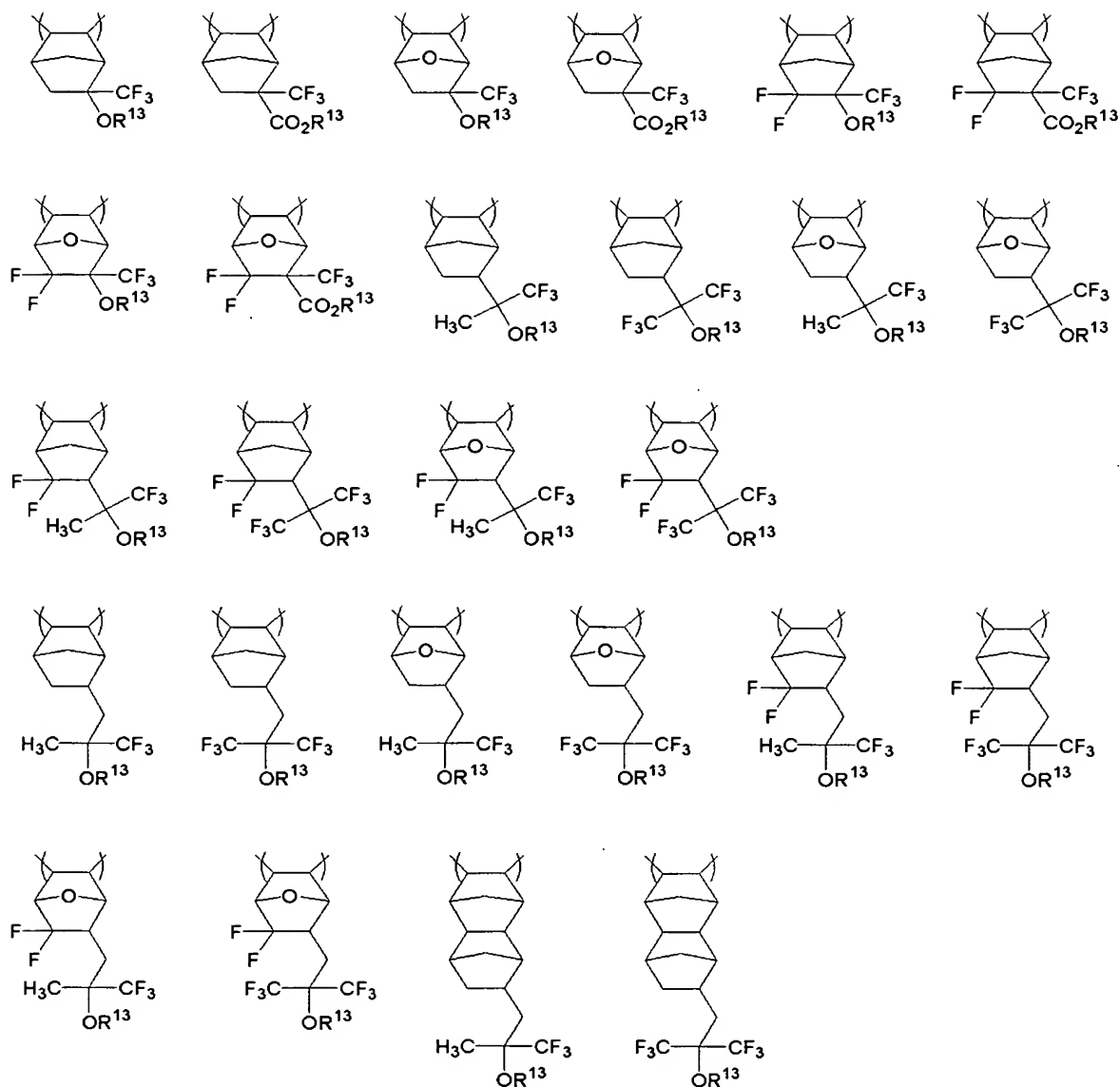
(式中、 $\text{R}^{23}$ 及び $\text{R}^{24}$ は上記と同様である。)

## 【0044】

一般式(2c)で表されるユニットの具体例としては下記のようなものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

## 【0045】

## 【化 18】



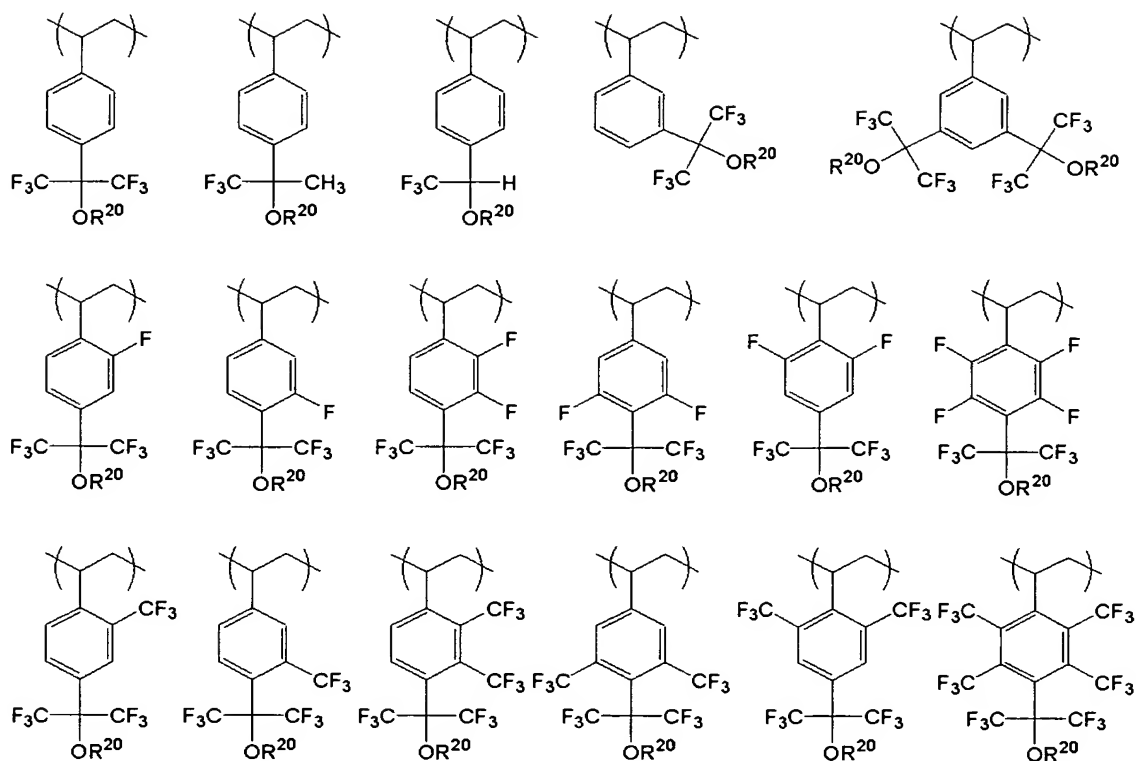
(式中、 $\text{R}^{13}$ は上記と同様である。)

## 【0046】

一般式(3c)で表されるユニットの具体例としては下記のようなものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

## 【0047】

## 【化19】



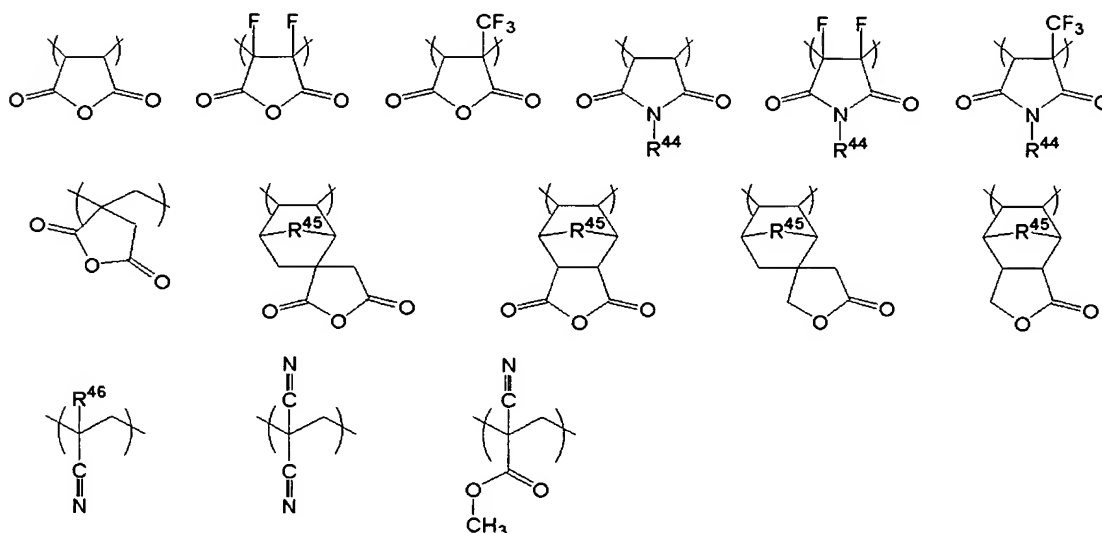
(式中、 $R^{20}$ は上記と同様である。)

## 【0048】

ポリマー(2)及び(3)には、密着性を向上させる点から下記のような密着性単位を導入することができる。

## 【0049】

## 【化20】



(式中、 $R^{44}$ 及び $R^{46}$ は水素原子、フッ素原子又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基である。 $R^{45}$ はメチレン基、酸素原子、又は硫黄原子である。)

## 【0050】

ポリマー(2)及び(3)には、樹脂の透明性を向上させる点から下記のような透明性単位を導入することができる。

## 【0051】

## 【化21】



(式中、 $R^{47} \sim R^{50}$ はフッ素原子、水素原子、又は炭素数1～4のフッ素化されたアルキル基であり、 $R^{47} \sim R^{50}$ のうち少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。 $R^{51}$ 及び $R^{52}$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基である。)

## 【0052】

ポリマー(2)において、一般式(2a)のユニットをU21、一般式(2b)のユニットをU22、一般式(2c)のユニットをU23、一般式(2a)～(2c)で表される以外の密着性ユニット及び透明性ユニットの単位をU24とする場合、 $U21 + U22 + U23 + U24 = 1$ であり、

$$0 < U21 \leq 0.9, \text{より好ましくは, } 0.1 \leq U21 \leq 0.5$$

$$0 \leq U22 \leq 0.8, \text{より好ましくは, } 0 \leq U22 \leq 0.5$$

$$0 \leq U23 \leq 0.8, \text{より好ましくは, } 0 \leq U23 \leq 0.6$$

$$0 \leq U24 \leq 0.3, \text{より好ましくは, } 0 \leq U24 \leq 0.2$$

であることが好ましい。

## 【0053】

ポリマー(3)において、一般式(3a)のユニットをU31、一般式(3b)のユニットをU32、一般式(3c)のユニットをU33、一般式(3a)～(3c)で表される以外の密着性ユニット及び透明性ユニットの単位をU34とする場合、 $U31 + U32 + U33 + U34 = 1$ であり、

$0 < U_{31} \leq 0.9$ 、より好ましくは、 $0.1 \leq U_{31} \leq 0.5$

$0 \leq U_{32} \leq 0.8$ 、より好ましくは、 $0 \leq U_{32} \leq 0.5$

$0 \leq U_{33} \leq 0.8$ 、より好ましくは、 $0 \leq U_{33} \leq 0.6$

$0 \leq U_{34} \leq 0.3$ 、より好ましくは、 $0 \leq U_{34} \leq 0.2$

であることが好ましい。

#### 【0054】

ポリマー（１）、ポリマー（２）、ポリマー（３）の重量平均分子量は、それぞれ 1,000～1,000,000、特に 2,000～100,000 とすることが望ましい。

#### 【0055】

ポリマー（１）とポリマー（２）のブレンド比、及びポリマー（１）とポリマー（３）のブレンド比はそれぞれ重量比として前者：後者＝0.3：0.7～0.9：0.1、特に 0.4：0.6～0.85：0.15 であることが望ましい。この場合、ブレンドするポリマー（２）又は（３）は 1 種類でもよいし、2 種類以上でもよい。

#### 【0056】

上記高分子化合物のブレンド物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができるが、膜の力学物性、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変える目的で他の高分子化合物を混合することもできる。その際、混合する高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

#### 【0057】

本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を用いて調製し得るが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料は、

- （Ａ）上記高分子化合物のブレンド物（ベース樹脂）、
- （Ｂ）有機溶剤、
- （Ｃ）酸発生剤

を含有する。この場合、これら成分に、更に

(D) 塩基性化合物、

(E) 溶解阻止剤

を配合してもよい。

#### 【0058】

本発明で使用される (B) 成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 $\gamma$ -ブチラクトン等のラクトン類が挙げられる。

#### 【0059】

また、フッ素化された有機溶剤も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2,3-ジフルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、5,8-ジフルオロ-1,4-ベンゾジオキサン、2,3-ジフルオロベンジルアルコール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、2',4'-ジフルオロプロピオフェノン、2,4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロエタノール、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4,4,4-トリフルオロアセ

トアセテート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロピルベート、sec-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタンジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ(2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサンアニオニック) 酸メチルエステル、2 H-パーフルオロ-5-メチル-3, 6-ジオキサノナン、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1 H, 1 H, 9 H-パーフルオロ-1-ノナノール、1 H, 1 H-パーフルオロオクタノール、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロオクタノール、2 H-パーフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン 酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリイソプロピルアミン、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール、トリフルオロブタノール、1, 1, 1-トリフルオロ-

5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジオン等が例示できる。

#### 【0060】

これらの溶媒は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

#### 【0061】

上記溶剤の使用量は、ベース樹脂100部（重量部、以下同じ）に対し300～10,000部、特に500～5,000部が好ましい。

#### 【0062】

(C) 成分の酸発生剤としては、

- i. 下記一般式 (P1a-1)、(P1a-2) 又は (P1b) のオニウム塩、
- ii. 下記一般式 (P2) のジアゾメタン誘導体、
- iii. 下記一般式 (P3) のグリオキシム誘導体、
- iv. 下記一般式 (P4) のビススルホン誘導体、
- v. 下記一般式 (P5) のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
- vi.  $\beta$ -ケトスルホン酸誘導体、
- vii. ジスルホン誘導体、
- viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、

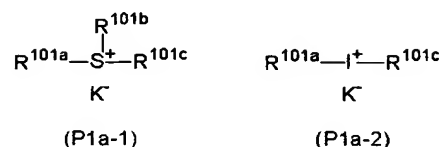


i x. スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられる。

【0063】

【化22】



(式中、R<sup>101a</sup>、R<sup>101b</sup>、R<sup>101c</sup>はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基又はアリーロキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、R<sup>101b</sup>とR<sup>101c</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、R<sup>101b</sup>、R<sup>101c</sup>はそれぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示す。K<sup>-</sup>は非求核性対向イオンを表す。)

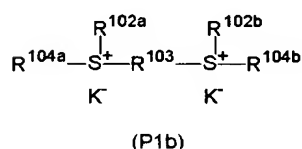
【0064】

上記R<sup>101a</sup>、R<sup>101b</sup>、R<sup>101c</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフ

エニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K<sup>-</sup>の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

## 【0065】

## 【化23】



(式中、R<sup>102a</sup>、R<sup>102b</sup>はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>103</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R<sup>104a</sup>、R<sup>104b</sup>はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。K<sup>-</sup>は非求核性対向イオンを表す。)

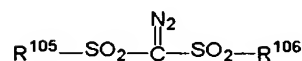
## 【0066】

上記R<sup>102a</sup>、R<sup>102b</sup>として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチ

ル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R<sup>103</sup>としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロオクチレン基、1,4-シクロヘキサンジメチレン基等が挙げられる。R<sup>104a</sup>、R<sup>104b</sup>としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K-は式 (P1a-1) 及び (P1a-2) で説明したものと同様のものを挙げるができる。

## 【0067】

## 【化24】



(P2)

(式中、R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

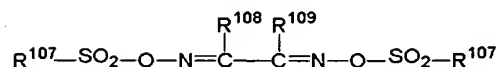
## 【0068】

R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル

基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0069】

【化25】



(P3)

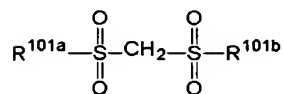
(式中、R<sup>107</sup>、R<sup>108</sup>、R<sup>109</sup>は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。R<sup>108</sup>、R<sup>109</sup>は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R<sup>108</sup>、R<sup>109</sup>はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0070】

R<sup>107</sup>、R<sup>108</sup>、R<sup>109</sup>のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R<sup>108</sup>、R<sup>109</sup>のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0071】

【化26】

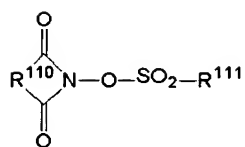


(P4)

(式中、R<sup>101a</sup>、R<sup>101b</sup>は上記と同様である。)

【0072】

## 【化 27】



(P5)

(式中、R<sup>110</sup>は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。R<sup>111</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

## 【0073】

ここで、R<sup>110</sup>のアリーレン基としては、1,2-フェニレン基、1,8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2,3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1,2-ビニレン基、1-フェニル-1,2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2,3-ジイル基等が挙げられる。R<sup>111</sup>のアルキル基としては、R<sup>101a</sup>～R<sup>101c</sup>と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシ

エチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

#### 【0074】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、p-tert-ブトキシフェニル基、p-アセチルフェニル基、p-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

#### 【0075】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタン

スルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（2-ノルボニル）メチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、エチレンビス [メチル（2-オキソシクロペンチル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（キシレンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロペンチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス

ーOー (p-トルエンスルホニル) - 2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビスーOー (p-トルエンスルホニル) - 2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビスーOー (n-ブタンスルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (n-ブタンスルホニル) -  $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビスーOー (n-ブタンスルホニル) -  $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビスーOー (n-ブタンスルホニル) - 2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビスーOー (n-ブタンスルホニル) - 2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビスーOー (メタンスルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (トリフルオロメタンスルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (tert-ブタンスルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (パーフルオロオクタンスルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (シクロヘキサンスルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (ベンゼンスルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (p-フルオロベンゼンスルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (p-tert-ブチルベンゼンスルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (キシレンスルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (カンファースルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸 2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸 2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミ



ドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム

、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2-ノルボニル) メチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。

#### 【0076】

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

## 【0077】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂 100 部に対して好ましくは 0.1～50 部、より好ましくは 0.5～40 部である。0.1 部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50 部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

## 【0078】

(D) 成分の塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

## 【0079】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

## 【0080】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルア

ミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

#### 【0081】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体

(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

### 【0082】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-

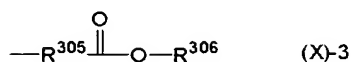
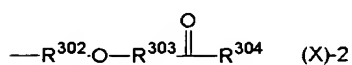
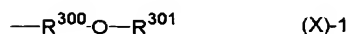
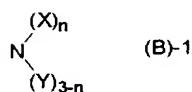
インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル) モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル) ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル) ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル) フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル) イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

### 【0083】

更に、下記一般式 (B) - 1 で示される塩基性化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上を添加することもできる。

### 【0084】

#### 【化 28】



## 【0085】

式中、 $n=1, 2$  又は  $3$  である。側鎖  $X$  は同一でも異なってもよく、下記一般式  $(X)-1 \sim (X)-3$  で表すことができる。側鎖  $Y$  は同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、 $X$  同士が結合して環を形成してもよい。

## 【0086】

ここで  $R^{300}$ 、 $R^{302}$ 、 $R^{305}$  は炭素数  $1 \sim 4$  の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 $R^{301}$ 、 $R^{304}$  は水素原子、炭素数  $1 \sim 20$  の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を  $1$  個あるいは複数個含んでもよい。 $R^{303}$  は単結合、炭素数  $1 \sim 4$  の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 $R^{306}$  は炭素数  $1 \sim 20$  の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を  $1$  個あるいは複数個含んでもよい。

## 【0087】

一般式  $(B)-1$  で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス (2-メトキシメトキシエチル) アミン、トリス {2- (2-メトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (2-メトキシエトキシメトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-メトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-エトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-エトキシプロポキシ) エチル} アミン、トリス [2- {2- (2-ヒドロキシエトキシ) エトキシ} エチル] アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー1, 10-ジアザビシクロ [8. 8. 8] ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー1, 10-ジアザビシクロ [8. 5. 5] エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザー12-クラウン-4、1-アザー15-クラウン-5、1-アザー18-クラウン-6、トリス (2-フォルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-ホルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-アセトキシエチル) アミン、トリス (2-プロピオニルオキシエチル) アミン、トリス (2-ブチリルオキシエチル) ア

ミン、トリス（2-イソブチリルオキシエチル）アミン、トリス（2-バレリルオキシエチル）アミン、トリス（2-ピバロイルオキシエチル）アミン、N，N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（アセトキシアセトキシ）エチルアミン、トリス（2-メトキシカルボニルオキシエチル）アミン、トリス（2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル）アミン、トリス〔2-（2-オキソプロポキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（メトキシカルボニルメチル）オキシエチル〕アミン、トリス〔2-（tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ）エチル〕アミン、トリス（2-メトキシカルボニルエチル）アミン、トリス（2-エトキシカルボニルエチル）アミン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（メトキシカルボニル）エチルアミン、N，N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（メトキシカルボニル）エチルアミン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（エトキシカルボニル）エチルアミン、N，N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（エトキシカルボニル）エチルアミン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（2-メトキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N，N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（2-メトキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（2-ヒドロキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N，N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（2-アセトキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-〔（メトキシカルボニル）メトキシカルボニル〕エチルアミン、N，N-ビス（2-アセトキシエチル）2-〔（メトキシカルボニル）メトキシカルボニル〕エチルアミン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（2-オキソプロポキシカルボニル）エチルアミン、N，N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（2-オキソプロポキシカルボニル）エチルアミン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル）エチルアミン、N，N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル）エチルアミン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-〔（2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル）オキシカルボニル〕エチルアミン、N，N-ビス（2-アセトキシエチル）2-〔（2-オキソテトラヒドロ

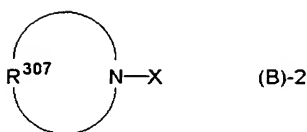


フラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (4-ヒドロキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2- (4-ホルミルオキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2- (2-ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-メトキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N- (2-ヒドロキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-アセトキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-ヒドロキシエチル) ビス [2- (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-アセトキシエチル) ビス [2- (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (3-ヒドロキシ-1-プロピル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (3-アセトキシ-1-プロピル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-メトキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N-メチルビス (2-アセトキシエチル) アミン、N-エチルビス (2-アセトキシエチル) アミン、N-メチルビス (2-ピバロイルオキシエチル) アミン、N-エチルビス [2- (メトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、N-エチルビス [2- (tert-ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス (メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス (エトキシカルボニルメチル) アミン、N-ブチルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、N-ヘキシルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、 $\beta$ - (ジエチルアミノ) - $\delta$ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

更に下記一般式 (B) - 2 に示される環状構造を持つ塩基性化合物の 1 種あるいは 2 種以上を添加することもできる。

【0088】

## 【化 29】



(式中、Xは前述の通り、R<sup>307</sup>は炭素数2～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでもよい。)

## 【0089】

上記式(B)-2として具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1-[2-(t-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノ

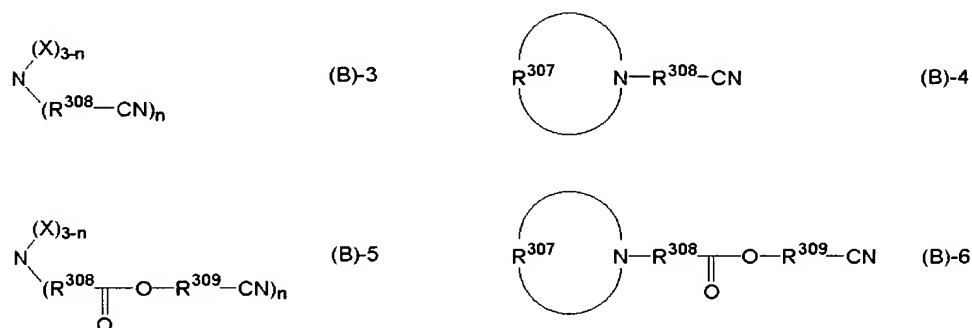
ロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 $\alpha$ -(1-ピロリジニル)メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -ピペリジノ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -モルホリノ- $\delta$ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

【 0 0 9 0 】

更に、一般式 (B) - 3 ~ (B) - 6 で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【 0 0 9 1 】

## 【化 3 0】



(式中、X、R<sup>307</sup>、nは前述の通り、R<sup>308</sup>、R<sup>309</sup>は同一又は異種の炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

【 0 0 9 2 】

[illegible]

ル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - シアノエチル) - N - エチル  
- 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ヒド  
ロキシエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - アセトキシエチル  
) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シ  
アノエチル) - N - (2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオノニト  
リル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプ  
ロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - [2 - (メトキシメトキシ  
) エチル] - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N -  
(3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (3  
- アセトキシ - 1 - プロピル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピ  
オノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (3 - ホルミルオキシ - 1 - プ  
ロピル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - テ  
トラヒドロフルフリル - 3 - アミノプロピオノニトリル、N, N - ビス (2 - シ  
アノエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル  
、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス  
(2 - アセトキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス (2 - ホルミル  
オキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス (2 - メトキシエチル) ア  
ミノアセトニトリル、N, N - ビス [2 - (メトキシメトキシ) エチル] アミノ  
アセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノ  
プロピオン酸メチル、N - シアノメチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 -  
アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - シアノメチル  
- 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - シアノメチル - N - (2 - ヒドロキシエ  
チル) アミノアセトニトリル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (シアノメ  
チル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - ホルミルオキシエ  
チル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - メトキシエチル)  
アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - [2 - (メトキシメトキシ) エ  
チル] アミノアセトニトリル、N - (シアノメチル) - N - (3 - ヒドロキシ -  
1 - プロピル) アミノアセトニトリル、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル)  
- N - (シアノメチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (3 -

ホルミルオキシ-1-プロピル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス (シアノメチル) アミノアセトニトリル、1-ピロリジンプロピオニトリル、1-ピペリジンプロピオニトリル、4-モルホリンプロピオニトリル、1-ピロリジンアセトニトリル、1-ピペリジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス (2-メトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス [2- (メトキシメトキシ) エチル] - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸 (2-シアノエチル)、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸 (2-シアノエチル)、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸 (2-シアノエチル)、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸 (2-シアノエチル)、N, N-ビス (2-メトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸 (2-シアノエチル)、N, N-ビス [2- (メトキシメトキシ) エチル] - 3-アミノプロピオン酸 (2-シアノエチル)、1-ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ピペリジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1-ピロリジンプロピオン酸 (2-シアノエチル)、1-ピペリジンプロピオン酸 (2-シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸 (2-シアノエチル) が例示される。

#### 【0093】

なお、本発明塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

#### 【0094】

(E) 成分の溶解阻止剤としては、重量平均分子量が100~1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10~100モル%の割合で置

換した化合物が好ましい。

【0095】

このような好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2''-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1''-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1''-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4-ビス(4'-(2''-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-(1''-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-(1''-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、ト

リス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2-トリス(4'-(2',2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(2',2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン等が挙げられる。

#### 【0096】

なお上記化合物の重量平均分子量は100~1,000、好ましくは150~800である。溶解阻止剤の配合量は、ベース樹脂100部に対して0~50部、好ましくは5~50部、より好ましくは10~30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が少ないと解像性の向上がない場合があり、多すぎるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する傾向がある。

#### 【0097】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

#### 【0098】

界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノール等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノバルミテート、ポリオキシエチレンソルビ

タンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプトダクツ）、メガファックF171、F172、F173（大日本インキ化学工業）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム）、アサヒガードAG710、サーフロンS-381、S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、サーフィノールE1004、KH-10、KH-20、KH-30、KH-40（旭硝子）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP-341、X-70-092、X-70-093（信越化学工業）、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフローNo. 75、No. 95（共栄社油脂化学工業）が挙げられ、中でもFC430、サーフロンS-381、サーフィノールE1004、KH-20、KH-30が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組み合わせで用いることができる。

#### 【0099】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.1～1.0  $\mu\text{m}$ となるように塗布し、これをホットプレート上で60～200℃、10秒～10分間、好ましくは80～150℃、30秒～5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは10～100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、10秒～5分間、好ましくは80～130℃、30秒～3分間ポストエクスポージャベーク（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。



## 【0100】

本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254～120 nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193 nmのArF、157 nmのF<sub>2</sub>、146 nmのKr<sub>2</sub>、134 nmのKrAr、126 nmのAr<sub>2</sub>等のレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。とりわけ、波長100～180 nm帯又は1～30 nm帯の高エネルギー線（F<sub>2</sub>レーザー、Ar<sub>2</sub>レーザー、軟X線レーザー）で露光することがよい。なお、上記範囲の上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

## 【0101】

## 【発明の効果】

本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200 nm以下の波長における透明性に優れるポリマー（1）と、アルカリ溶解のコントラストが優れているスルホン酸エステルを含むポリマー、特にポリマー（2）又はポリマー（3）のブレンドをベース樹脂として用いることにより、レジストの透明性とアルカリ溶解コントラストが向上し、それと同時に優れたプラズマエッチング耐性を有する。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF<sub>2</sub>レーザー露光における微細でしかも基板に対してアスペクト比の高い垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

## 【0102】

## 【実施例】

以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

## 【0103】

## [評価例]

ポリマー透過率測定

下記に示すポリマー1 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEAと略記）12 gに十分に溶解させ、0.2 μmのフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液をMgF<sub>2</sub>基板にスピスコ

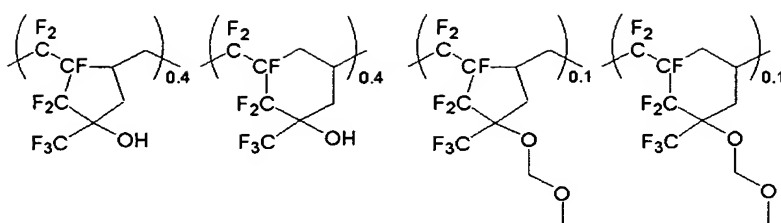
ーティングして塗布後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ200nmのポリマー膜をMgF<sub>2</sub>基板上に作製した。この基板を真空紫外光度計VUV-200S（日本分光社製）に設置し、248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0104】

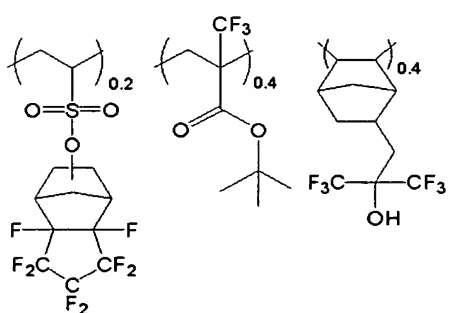
表1より、ビニルスルホン酸エステルを含む樹脂であるPolymer 2～Polymer 9は、単独ではF<sub>2</sub>（157nm）の波長における透明性が十分ではないが、Polymer 1とブレンドすることにより十分な透明性を確保できるようになることがわかった。

【0105】

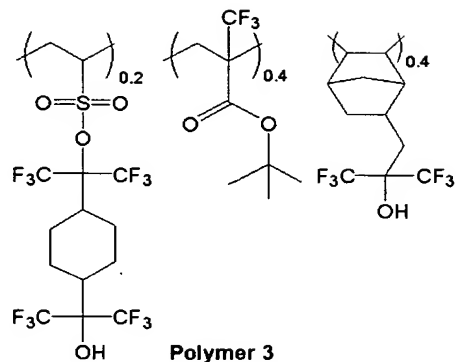
## 【化 3 1】



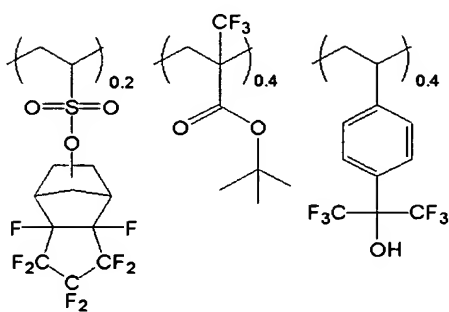
Polymer 1



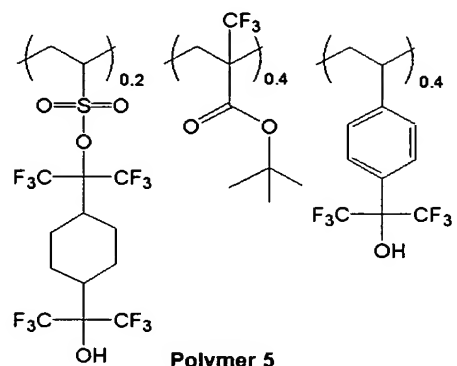
Polymer 2



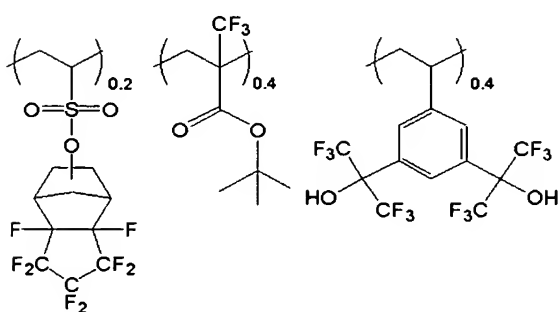
Polymer 3



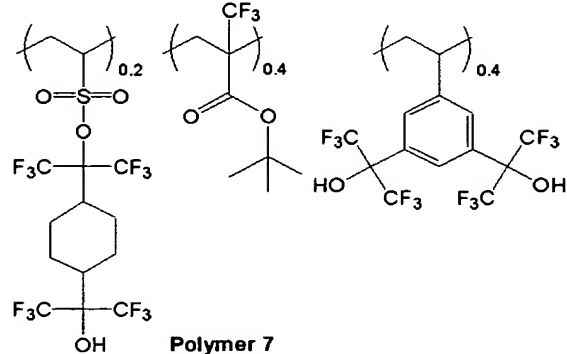
Polymer 4



Polymer 5

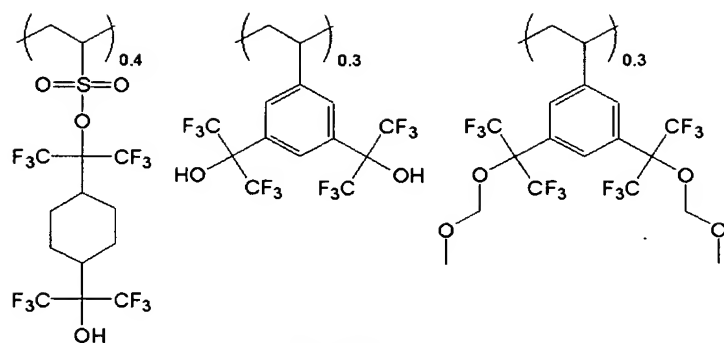


Polymer 6

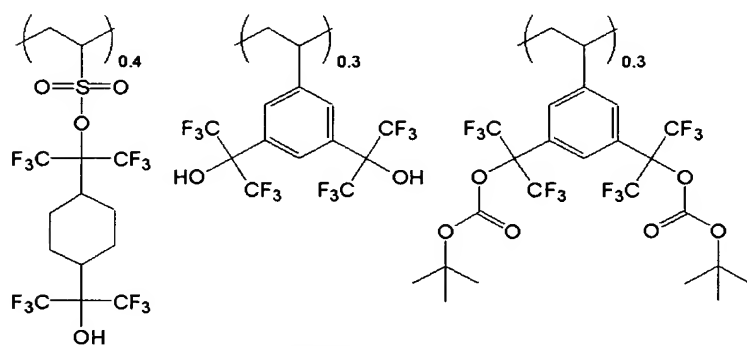


Polymer 7

【0106】



Polymer 8



Polymer 9

【0107】

【表 1】

	ポリマー(混合比)	透過率(%) 248nm	透過率(%) 193nm	透過率(%) 157nm
実 施 例	ポリマー1+ポリマー2(7:3)	93	91	61
	ポリマー1+ポリマー2(5:5)	92	89	53
	ポリマー1+ポリマー3(7:3)	92	92	62
	ポリマー1+ポリマー4(7:3)	92	66	58
	ポリマー1+ポリマー5(7:3)	92	65	59
	ポリマー1+ポリマー6(7:3)	92	64	61
	ポリマー1+ポリマー7(7:3)	92	63	62
	ポリマー1+ポリマー8(7:3)	92	64	63
	ポリマー1+ポリマー9(7:3)	92	64	61
比 較 例	ポリマー1	93	92	71
	ポリマー2	92	87	38
	ポリマー3	93	92	40
	ポリマー4	91	4	29
	ポリマー5	92	6	31
	ポリマー6	92	2	38
	ポリマー7	93	3	42
	ポリマー8	90	2	44
	ポリマー9	89	2	39

## 【0108】

レジスト調製及び露光

ポリマー、酸発生剤、塩基、溶解阻止剤を表2に示す量で1,000重量部のPGMEA中で混合し、常法によりレジスト液を調製した。次に、DUV-30(Brewer Science社製)を85nmの膜厚で成膜したシリコンウエハー上に、得られたレジスト液をスピンコーティング後、ホットプレートを用いて130℃で90秒間バークし、レジストの厚みを200nmの厚さにした。これにF<sub>2</sub>レーザーVUVES-4500(リソテックジャパン社製)で露光量を変化させながら露光し、露光後直ちに130℃で90秒間バークし(PEB)、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が0になった露光量をE<sub>t h</sub>として、レジストの感度、そのときの傾きのtanθをγとして求めた。

## 【0109】

また、 $\text{MgF}_2$ 基板にCrパターンを形成したマスクを使い、レジスト膜とCrパターン面とを密着させて $\text{F}_2$ レーザーを照射し、密着露光を行った。露光後同様にPEB、現像を行い、パターン形成した。パターンの断面をSEM観察し、形成できた最小のパターンを解像度とした。

## 【0110】

表3にはPolymer 1～Polymer 9を単独で用いて露光した際の結果を示す。レジスト液の調製において、各ポリマーを100重量部、酸発生剤はPAG 1を4重量部、塩基はトリブチルアミンを0.1重量部、溶媒はPGMEAを1,000重量部用いて、上記と同様に調製した。

## 【0111】

【表 2】

	ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩 基 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	Eth (mJ/cm <sup>2</sup> )	$\gamma$	解像度 ( $\mu$ m)
実 施 例	ポリマー1(70) ポリマー2(30)	PAG1(4)	トリブチルアミン (0.1)	—	9.8	10.2	0.14
	ポリマー1(50) ポリマー2(50)	PAG1(4)	トリブチルアミン (0.1)	—	10.5	11.2	0.14
	ポリマー1(70) ポリマー3(30)	PAG1(4)	トリブチルアミン (0.1)	—	11.5	12.8	0.12
	ポリマー1(70) ポリマー4(30)	PAG1(4)	トリブチルアミン (0.1)	—	8.8	10.5	0.14
	ポリマー1(70) ポリマー5(30)	PAG1(4)	トリブチルアミン (0.1)	—	7.8	10.2	0.14
	ポリマー1(70) ポリマー6(30)	PAG1(4)	トリブチルアミン (0.1)	—	7.6	9.2	0.14
	ポリマー1(70) ポリマー7(30)	PAG1(4)	トリブチルアミン (0.1)	—	8.2	9.8	0.14
	ポリマー1(70) ポリマー8(30)	PAG1(4)	トリブチルアミン (0.1)	—	7.8	9.8	0.14
	ポリマー1(70) ポリマー9(30)	PAG1(4)	トリブチルアミン (0.1)	—	6.7	10.1	0.14
	ポリマー1(70) ポリマー3(30)	PAG1(4)	TMMEA (0.1)	—	9.2	12.2	0.12
	ポリマー1(70) ポリマー3(30)	PAG1(4)	AAA (0.1)	—	9.8	13.2	0.12
	ポリマー1(70) ポリマー3(30)	PAG1(4)	AACN (0.1)	—	12.2	15.0	0.12
	ポリマー1(70) ポリマー3(30)	PAG1(4)	トリブチルアミン (0.1)	DRI1 (10)	8.2	10.2	0.12
	ポリマー1(70) ポリマー3(30)	PAG2(4)	トリブチルアミン (0.1)	—	6.8	16.2	0.12

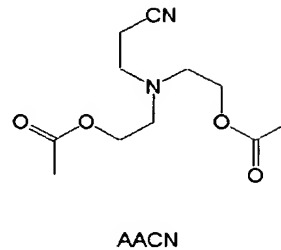
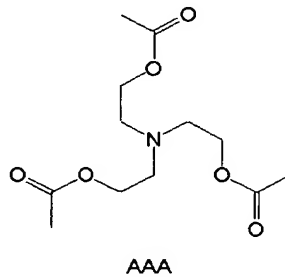
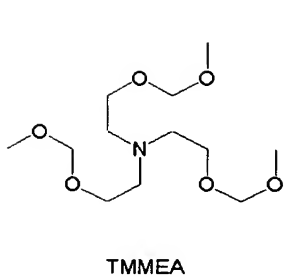
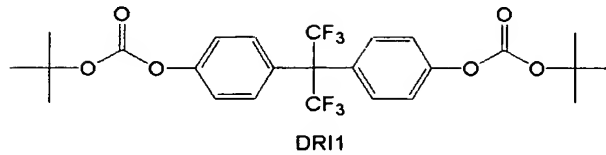
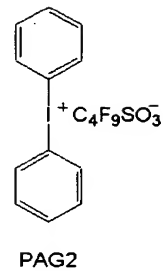
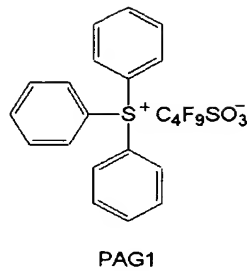
【0112】

【表 3】

	ポリマー	Eth (mJ/cm <sup>2</sup> )	$\gamma$	解像度 ( $\mu$ m)
比 較 例	ポリマー1	8.5	6.3	0.16
	ポリマー2	12.0	9.5	0.16
	ポリマー3	10.5	11.2	0.16
	ポリマー4	8.7	8.5	0.16
	ポリマー5	7.2	8.8	0.16
	ポリマー6	5.5	7.8	0.16
	ポリマー7	6.2	8.8	0.16
	ポリマー8	3.6	8.2	0.17
	ポリマー9	4.4	7.2	0.17

【0113】

## 【化 3 2】



## 【0114】

ドライエッチング耐性試験

ドライエッチング耐性の試験では、ポリマー 2 g を P G M E A 10 g に溶解させ、0.2  $\mu$ m サイズのフィルターで濾過後、シリコン基板上にスピコートで 300 nm の厚さに成膜し、次の 2 系統の条件で評価した。C H F<sub>3</sub>/C F<sub>4</sub>系ガスでのエッチング試験では、ドライエッチング装置 T E - 8 5 0 0 P (東京エレクトロン社製) を用い、C l<sub>2</sub>/B C l<sub>3</sub>系ガスでのエッチング試験では、ドライエッチング装置 L - 5 0 7 D - L (日電アネルバ社製) を用い、それぞれエッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。エッチング条件を表 4、その結果を表 5 に示す。

## 【0115】



【表 4】

	CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> 系	Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 系
チャンバー圧力(Pa)	40.0	40.0
RFパワー(W)	1300	300
ギャップ(mm)	9	9
ガス流量(ml/min)	CHF <sub>3</sub> :30 CF <sub>4</sub> :30 Ar :100	Cl <sub>2</sub> :30 BCl <sub>3</sub> :30 CHF <sub>3</sub> :100 O <sub>2</sub> :2
時間(sec)	30	30

【0116】

【表 5】

	ポリマー名	CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> 系ガス エッチング速度 (nm/min.)	Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 系ガス エッチング速度 (nm/min.)
実 施 例	ポリマー1(70) ポリマー2(30)	220	280
	ポリマー1(50) ポリマー2(50)	178	266
	ポリマー1(70) ポリマー3(30)	211	222
	ポリマー1(70) ポリマー4(30)	204	233
	ポリマー1(70) ポリマー5(30)	209	228
	ポリマー1(70) ポリマー6(30)	225	226
	ポリマー1(70) ポリマー7(30)	228	235
	ポリマー1(70) ポリマー8(30)	222	238
	ポリマー1(70) ポリマー9(30)	222	237
比較 例	ポリマー1(100)	280	350

【0117】

上記の結果から、本発明のレジスト材料は、F<sub>2</sub>（157 nm）の波長においても十分な透明性を確保できることがわかった。また、VUVES露光の結果、露光量の増大に従って膜厚が減少し、高い $\gamma$ 値を有する高コントラストなポジ型レジストの特性を示し、密着露光での解像力も高く、かつエッチング耐性にも優れることがわかった。



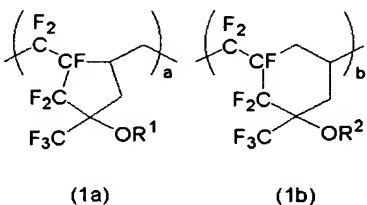
## 【書類名】

要約書

## 【要約】

【解決手段】 ベース樹脂として、下記一般式（1 a）及び（1 b）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物と、スルホン酸エステルを含む繰り返し単位を有する高分子化合物とを含有することを特徴とするレジスト材料。

## 【化 1】



（式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は水素原子又は酸不安定基である。 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < a + b \leq 1$ である。）

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200 nm以下の波長における透明性に優れるポリマー（1）と、アルカリ溶解のコントラストが優れているスルホン酸エステルを含むポリマー、特にポリマー（2）又はポリマー（3）のブレンドをベース樹脂として用いることにより、レジストの透明性とアルカリ溶解コントラストが向上し、それと同時に優れたプラズマエッチング耐性を有する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 0 5 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日  
新規登録

住 所  
氏 名

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号  
信越化学工業株式会社

2. 変更年月日  
[変更理由]

2 0 0 3 年 4 月 1 1 日  
名称変更

住所変更

住 所  
氏 名

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号  
信越化学工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 1 0 5 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 1 0 5 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 2 0 0 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日  
新規登録

住 所  
氏 名

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地  
セントラル硝子株式会社